

На правах рукописи
УДК 538.9.092+537.312.9

ТИХОМИРОВА
Галина Владимировна

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГАЛОГЕНИДОВ АММОНИЯ И
ФУЛЛЕРЕНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург
2005

Работа выполнена в Уральском государственном университете
им. А.М.Горького на кафедре физики низких температур.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор А.Н. Бабушкин

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
М.С. Каган

кандидат физико-математических
наук, старший научный сотрудник
В.П. Пилюгин

Ведущая организация: Уральский государственный
технический университет – УПИ

Защита состоится « 8 » декабря 2005 г. в 15⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.286.01 при Уральском государственном
университете им. А.М. Горького (620083, г. Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51,
комн. 248)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского
государственного университета им. А.М.Горького.

Автореферат разослан « 7 » ноября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Н.В. Кудреватых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Физические и химические свойства материалов при высоких давлениях в последние десятилетия привлекают особое внимание исследователей. Это связано с тем, что обработка давлением приводит к изменению структуры, электрических, оптических, магнитных свойств, ведет к формированию новых состояний, устойчивых после обработки.

Исследование проводимости как чувствительного параметра может дать информацию о возникновении фазовых переходов различного типа. Резкое изменение проводимости вблизи фазового перехода показывает, что новая фаза возникает в заведомо значительной части объема исследуемого вещества, тогда как структурные исследования могут фиксировать локальную трансформацию фаз.

Изучение зависимости проводимости от времени дает возможность изучения кинетики инициированных давлением фазовых переходов, которую весьма трудно исследовать другими методами. Отметим, что при структурных исследованиях фактор времени чаще всего остается вне зоны внимания экспериментаторов. Таким образом, исследования явлений переноса могут дать дополнительную и существенную информацию о фазовых переходах при высоких давлениях.

В качестве объектов исследований выбраны материалы, относящиеся к двум различным группам. В углеродных материалах имеются сильные ковалентные связи в слоях (графит) или молекулах C_{60} (фуллерен) и слабые ван-дер-ваальсовские связи между ними. В галогенидах аммония “жесткий” комплекс NH_4 соединяется слабыми ионными связями с атомами галогена. Эти материалы с точки зрения протекающих под давлением процессов объединяет комбинированный тип химической связи.

Исследованиям фуллерена при высоких давлениях в последнее десятилетие посвящено большое число работ (см., например, обзоры [1-5]). Наиболее подробно изучен интервал давлений до ~ 20 ГПа. Исследовалась, в основном, структура различных фаз высокого давления. В большинстве работ образцы предварительно спекали при высоких давлениях и температурах, т.е. изучали фактически новый материал, а не исходный в процессе его трансформации давлением. Хотя многие исследователи отмечали, что возникновение тех или

иных фаз зависит от времени обработки давлением, процессы трансформации фаз фуллерена во времени остаются до сих пор не выясненными. Изучение электропроводности фуллерена в процессе его перестройки давлением и, в частности, релаксации сопротивления при фазовых переходах дает возможность учесть фактор времени при формировании фаз высокого давления. Однако электрические свойства фуллерена C_{60} при больших давлениях исследованы крайне недостаточно, а имеющиеся данные носят противоречивый характер.

Галогениды аммония являются аналогами галогенидов щелочных металлов, в которых подробно изучены структурные переходы при высоких давлениях, изменения оптических и электрических свойств, в том числе и появление состояний с высокой проводимостью. В галогенидах аммония аналогом щелочного металла выступает ион $(NH_4)^+$. Различная ориентация этого иона в решетке приводит к ориентационным фазовым переходам, не существующим в галогенидах щелочных металлов. Разнообразие фазовых превращений и сложная внутримолекулярная динамика галогенидов аммония вызывает большой интерес к их изучению на протяжении ряда лет [6, 7]. Структурные исследования этих материалов проводились в основном при давлениях до 10 ГПа (см. например [8]). Проводимость галогенидов аммония при высоких давлениях не исследована.

Таким образом, актуальность темы исследования обусловлена необходимостью изучения свойств материалов при высоких давлениях и исследования условий формирования новых фаз и процессов их релаксации, а также практической направленностью на создание новых технологий получения материалов с необычными свойствами.

Целями исследования являются:

- изучение влияния высоких давлений до 50 ГПа на электропроводность графита, фуллерена и галогенидов аммония в температурном интервале 77-450 К;
- установление корреляций между известными фазовыми превращениями и особенностями электропроводности изучаемых материалов;
- определение условий и характерных времен формирования различных фаз высокого давления в зависимости от времени обработки давлением и различной последовательности его приложения.

Для достижения этих целей необходимо решить следующие **задачи**.

1. Исследовать электропроводность галогенидов аммония, фуллерена и графита. Выявить характерные особенности барических и температурных зависимостей проводимости и установить их связь с возможными фазовыми превращениями. Сопоставить с данными исследований других авторов.
2. Выявить влияние времени обработки давлением и последовательности его приложения на установленные особенности электропроводности.
3. Проанализировать полученные результаты и установить последовательность фазовых превращений в зависимости от давления с учетом влияния времени выдержки под давлением.

Научная новизна работы

— впервые показано, что в исследованных материалах под действием давления происходит переход из диэлектрического состояния в проводящее, сопровождающийся сменой характера температурных зависимостей сопротивления;

— впервые по зависимостям электропроводности от времени детально исследованы релаксационные процессы, протекающие при обработке давлением; показано, что вблизи фазовых переходов времена релаксации проводимости резко возрастают, достигая десятков и сотен минут;

— обнаружено, что свойства как фуллерена, так и галогенидов аммония, существенно зависят от времени обработки давлением и барической предыстории образца;

— сравнительные исследования графита и фуллерена показали, что графитизации фуллерена в исследуемом интервале давлений и температур не происходит.

Практическая ценность работы

Полученные экспериментальные результаты позволяют учесть обнаруженные в работе большие времена фазовых переходов при разработке современных технологий получения новых материалов с помощью обработки высокими давлениями и температурой. Предложенная в работе схема последовательности фазовых превращений фуллерена, учитывающая не только величины давлений и температур, но и фактор времени, может быть использована при синтезе новых углеродных материалов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на 37 международных, российских и региональных конференциях, школах, семинарах, в том числе: Международной конференции "Фазовые переходы и критические явления в конденсированных средах" (Махачкала, 1998); XIII-XV Уральских международных зимних школах по физике полупроводников "Электронные свойства низкоразмерных полу- и сверхпроводниковых структур" (Екатеринбург, 1999, 2002, 2004); V - VIII Межгосударственных семинарах "Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий" (Обнинск, 1999, 2001, 2003, 2005); VI-VIII Школах-семинарах молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений" (Сочи, 1999, 2002, 2004); Российских конференциях "Фазовые превращения при высоких давлениях" (Черноголовка, 2000, 2002, 2004); Международных конференциях "Высокие давления. Материаловедение и технологии." (Украина, Донецк, 2000, 2002, 2004); Научных конференциях молодых ученых и специалистов ОИЯИ (Дубна, 2001, 2002); 4th High Pressure School On Chemistry, Biology, Materials Science and Techniques (Warsaw, 2001); 5th Biennial Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" (IWFAC`2001) (St.Petersburg, Russia, 2001); XVII и XIX международных конференциях "Уравнения состояния вещества", (Эльбрус, 2002, 2004); Tenth International Conference on High Pressure Semiconductor Physics (Guilford, UK, 2002); 40th EHPRG Meeting (Edinburgh, UK, 2002); XVIII и XX международных конференциях "Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество", (Эльбрус, 2003, 2005), The joint 19th AIRAPT-41th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology (Bordeaux, France, 2003), E-MRS Fall Meeting 2003 (Warsaw, Poland, 2003); The joint 20th AIRAPT-43th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology, (Karsruhe, Germany, 2005)

Работа выполнена при частичной поддержке программы "Фундаментальные исследования и высшее образование" (грант №ЕК-005-X1) Американского фонда гражданских исследований (CRDF), Министерства образования и науки РФ и Правительства Свердловской области в рамках Уральского научно-образовательного центра "Перспективные материалы", грантов РФФИ (№ 01-03-96494-р2001Урал, № 02-02-27197-з, № 05-02-26721-з).

Публикация материалов диссертации.

Основные результаты диссертации опубликованы в 14 статьях, список которых приведен в конце автореферата, и в 45 тезисах международных и российских конференций.

Основные научные результаты и положения, выносимые на защиту.

1. Экспериментальные результаты исследований зависимости от давления и температуры электропроводности галогенидов аммония, фуллерена и графита, демонстрирующие общие закономерности и особенности протекания в этих материалах структурных превращений.
2. Результаты исследований влияния времени обработки давлением на электрофизические свойства изученных материалов. Установленные корреляции между временами релаксации и давлениями структурных превращений.
3. Результаты сравнительного экспериментального исследования графита и фуллерена, демонстрирующего отсутствие графитизации фуллерена в изученном интервале давлений и температур.
4. Схема превращений в фуллерене, учитывающая не только изменение давления и температуры, но и фактор времени.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы. Объем диссертации 170 страниц, в том числе 10 таблиц и 95 рисунков. Список литературных источников содержит 331 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** содержится общая характеристика работы, обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи, показана новизна, описана структура диссертации, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** "Структура и физические свойства галогенидов аммония и щелочных металлов при высоких давлениях" кратко рассмотрены электрофизические свойства и структура галогенидов щелочных металлов и аммония при высоких давлениях. Отмечено, что свойства галогенидов аммония при давлениях выше 10 ГПа практически не изучены.

В главе 2 "Фуллерен C_{60} при высоких давлениях" рассмотрены структура и фазовые превращения C_{60} , возникающие под действием высоких давлений и высоких температур (ВДВТ). Рассмотрены полимеризация фуллерита, возникновение аморфных фаз, в том числе сверхтвердых, переходы фуллерита в аллотропные модификации углерода. Отмечено, что фазовые диаграммы C_{60} в координатах Р-Т в большинстве опубликованных работ представлены для образцов, предварительно спеченных при ВДВТ. Т.е. их вид зависит как от исходного материала так и от барической и термической предыстории обработки образца. Показано, что электрические свойства фуллерена C_{60} исследованы недостаточно и носят противоречивый характер.

В главе 3 "Методика эксперимента" приведены основные сведения об особенностях экспериментальных исследований. Для получения давлений до 50 ГПа применяли камеру высокого давления (КВД) с наковальнями типа "закругленный конус - плоскость", изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов "карбонадо" (АСПК) [9]. Эти алмазы хорошо проводят электрический ток и использованы в качестве электрических контактов к образцу. Сопротивление короткозамкнутых наковален составляет несколько Ом и слабо меняется с температурой. Методика позволяет изучать один и тот же образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать под нагрузкой длительное время. Исследованные образцы, полученные сжатием в КВД, имели диаметр $\approx 0,2$ мм, толщину – от 10 до 30 микрон. Приложенное к образцу напряжение выбиралось в области линейности вольтамперной характеристики. Измерения на переменном токе проводились при комнатной температуре.

В главе 4 "Электропроводность галогенидов аммония NH_4X ($X = Cl, Br, F$) при давлениях до 50 ГПа" показано, что во всех исследованных галогенидах аммония наблюдался барический гистерезис электрического сопротивления (рис. 1). При низких давлениях сопротивление исследованных материалов превышало 10 МОм*см. При увеличении давления до некоторого критического P_{c2} сопротивление всех исследованных галогенидов аммония резко (скачком) уменьшалось. При последующем уменьшении давления наблюдался обратный переход в состояние с высоким сопротивлением при критическом давлении $P_{c1} < P_{c2}$. Аналогичный резкий (скачкообразный) переход и гистерезис наблюдались на температурных зависимостях сопротивления $R(T)$ при давлениях вблизи критического (рис. 2). Величина петли барического и температурного гистерезиса сопротивления уменьшалась с ростом числа циклов приложения и снятия давления и/или длительности выдержки под давлением.

Это показывает, что для достижения стабильного состояния необходима достаточно длительная обработка высоким давлением, причем иногда статической выдержки при фиксированном давлении оказывается недостаточно и требуется несколько последовательных циклов увеличения-уменьшения давления.

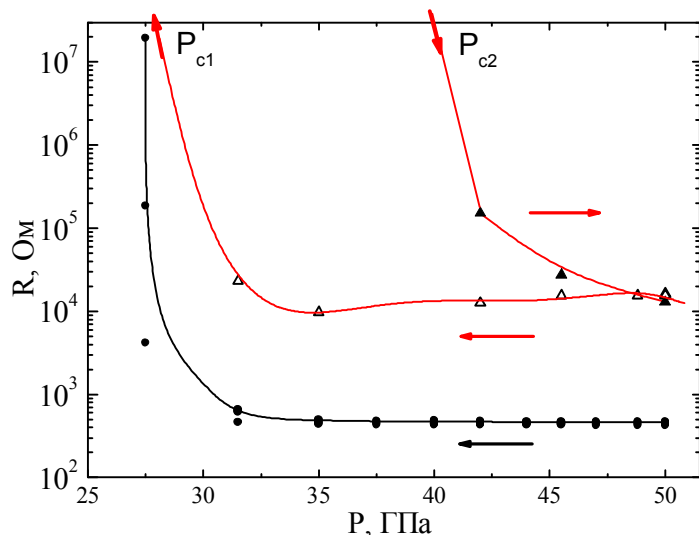


Рис. 1. Барические зависимости сопротивления NH_4Cl при комнатной температуре после 2 недель обработки высоким давлением (треугольники) и при уменьшении давления после последующей обработки под давлением в течении трех месяцев (кружки).

Образцы NH_4F при первоначальном приложении давления переходили в состояние с сопротивлением менее 10^7 Ом*см только при $P=P_{c2} \approx 50 \text{ ГПа}$, причем требовалась длительная (порядка месяца) выдержка под давлением. Сопротивление NH_4F уменьшалось на несколько порядков. Обратный переход в высокоомное состояние наблюдался при уменьшении давления ниже $P_{c1} = 42 \text{ ГПа}$ вне зависимости от предыстории образца. Скачкообразное изменение сопротивления, рост флуктуаций вблизи давлений перехода (см. рис. 2), а также барический гистерезис могут свидетельствовать о фазовом переходе первого рода.

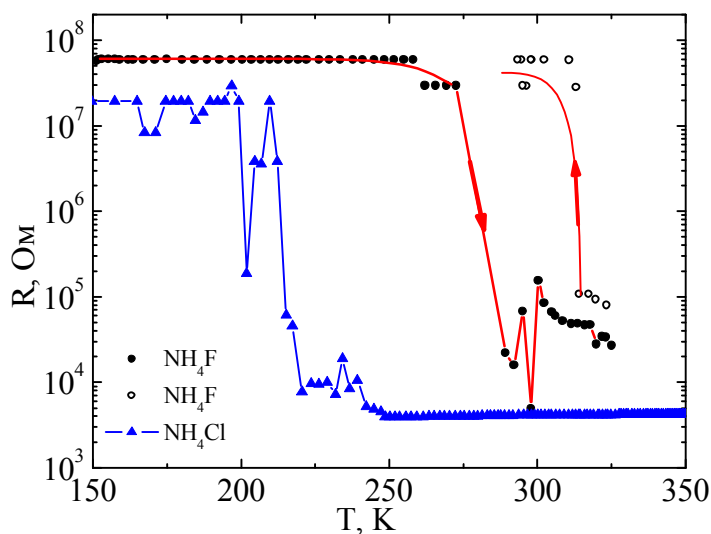


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления NH_4F при давлении $P=50 \text{ ГПа}$ (кружки) и NH_4Cl при 27 ГПа (треугольники).

Температурные зависимости NH_4F для $P=50$ ГПа при нагреве и охлаждении представлены на рис. 2. При температурах от азотных до примерно 270 K сопротивление превышало 30 МОм. Затем сопротивление скачком уменьшалось минимум на три порядка. При охлаждении образец снова переходил в высокоомное состояние, однако при более высоких температурах.

В интервале давлений $P_{c1} < P < P_{c2}$, где фторид аммония имел низкое сопротивление, наблюдался гистерезис на температурной зависимости сопротивления.

Дополнительная выдержка образца под давлением 50 ГПа приводила к дальнейшему уменьшению сопротивления (до десятков Ом). Более того, сопротивление оставалось низким во всем исследованном интервале температур, а гистерезис исчезал.

Образцы хлорида аммония (NH_4Cl) при первоначальном вводе давления переходили в состояние с сопротивлением менее $10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ только после выдержки порядка недели под давлением 50 ГПа. При выдержке при более низком давлении (44 ГПа) время, необходимое для перехода образца в проводящее состояние, увеличивалось до 17-20 дней. Из-за большого времени установления стационарной проводимости для хлорида аммония (так же, как и для фторида аммония) не удастся точно определить критическое давление P_{c2} , при котором происходит переход из высокоомного в проводящее состояние. Гистерезис сопротивления в зависимости от давления при различных условиях обработки давлением показан на рис. 1. Переход в высокоомное состояние при уменьшении давления происходит при $P_{c1} \approx 25\text{-}27$ ГПа вне зависимости от предыстории образца.

При давлениях вблизи критических резкий переход наблюдался и на температурной зависимости сопротивления NH_4Cl (рис. 2, нижняя кривая).

Таким образом, наблюдаемый переход NH_4Cl из высокоомного в низкоомное состояние при изменении давления сопровождается гистерезисом, характерным для фазовых переходов 1-го рода. Размер петли гистерезиса зависит от длительности выдержки при различных давлениях.

Оцененная из термоэдс концентрация носителей заряда $\sim 10^{27} \text{ м}^{-3}$, проводимость n-типа.

На рис.3 представлены температурные зависимости сопротивления NH_4Cl для различных давлений после продолжительной выдержки образца под давлением (в течение трех месяцев). Температурный гистерезис сопротивления практически исчезает. Гистерезис $R(T)$, по-видимому, не связан с

существованием метастабильного состояния, а вызван существованием больших времен релаксации проводимости и необходимостью длительной обработки материала под давлением для стабилизации состояния с положительным температурным коэффициентом.

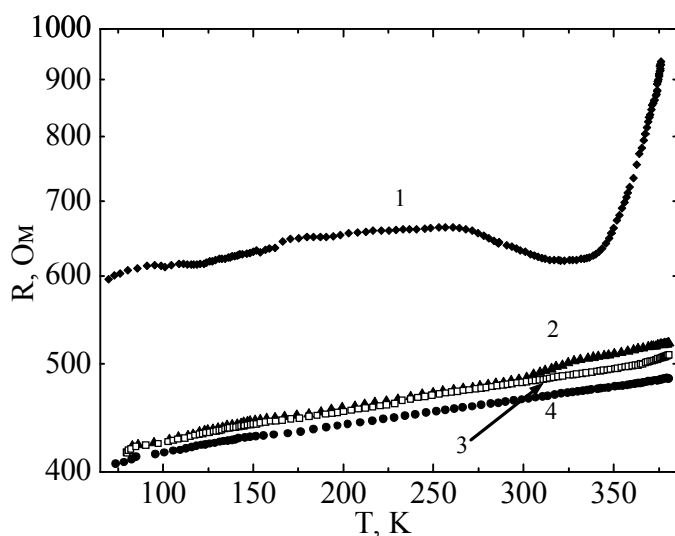


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления NH_4Cl после выдержки образца под давлением в течение трех месяцев.

Давление $P, \text{ГПа}$: 1 - 31.5, 2 - 35, 3 - 40, 4 - 45.5

Зависимость сопротивления от времени в проводящей фазе ($P > P_{cl}$) можно описать экспоненциальным законом $R(t) = R_s + A \exp(-t/\tau)$, где R_s – стационарное значение сопротивления, τ – характерное время релаксации, A – коэффициент.

Время установления проводимости после смены давления не превышает нескольких минут при давлениях выше 30 ГПа и существенно увеличивается (примерно на порядок) при приближении к критическому давлению перехода P_{cl} (рис. 4).

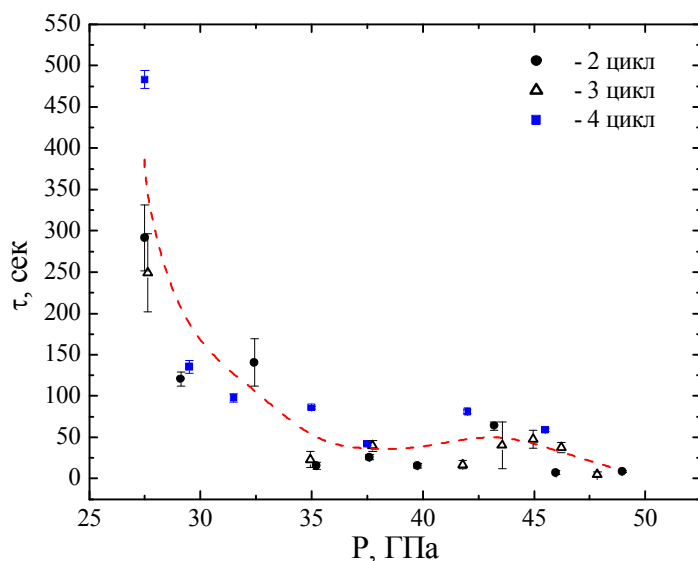


Рис. 4. Барические зависимости времени релаксации проводимости NH_4Cl при уменьшении давления для разных циклов. Комнатная температура.

Вблизи P_{cl} релаксация сопротивления становится существенно неэкспоненциальной и немонотонной (рис. 5). При уменьшении давления ниже

P_{c1} переход в высокоомное состояние происходит за одно и то же время (порядка 0,5 мин.), однако с различной задержкой по времени, обусловленной как неоднородностью системы, так и различной динамикой $R(t)$ в зависимости от близости к точке перехода.

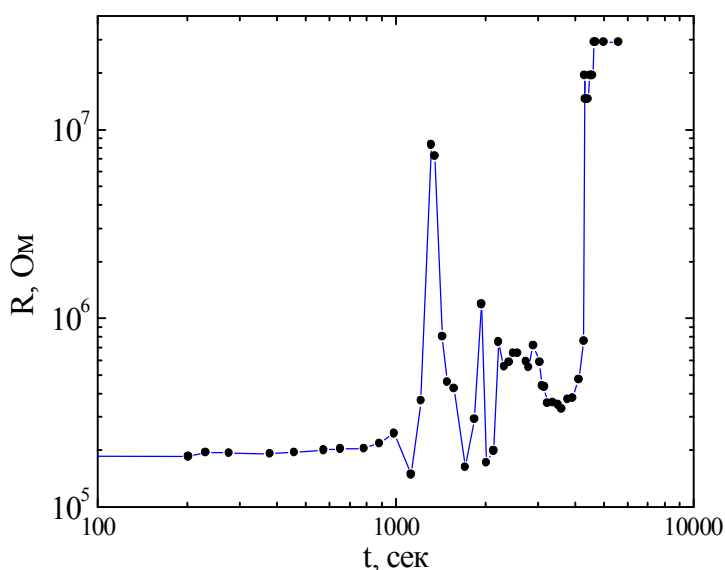


Рис. 5. Зависимость сопротивления NH_4Cl от времени после уменьшения давления от 35 до 27,5 ГПа.

В отличие от других исследованных галогенидов аммония, **сопротивление NH_4Br** не превышает 1-2 МОм уже при давлениях $P \sim 20$ ГПа. Отметим, что при уменьшении давления сопротивление NH_4Br оказывается больше, чем при его увеличении, т.е. эффект противоположен наблюдавшемуся в NH_4F и NH_4Cl .

В бромиде аммония существует фазовый переход из высокоомного в проводящее состояние, аналогичный наблюдавшемуся для хлорида и фторида аммония, P_{c1} меньше чем 15 ГПа. Давление P_{c2} точно определить не удастся из-за резкого роста времени установления сопротивления в диапазоне давлений 15-22 ГПа. Характерное время этих переходов оказалось существенно больше, чем для NH_4Cl и NH_4F и составляло величину от нескольких часов до суток. Время установления сопротивления при $P > 40$ ГПа составляло десятки секунд, а при уменьшении давления резко росло, достигая нескольких часов при давлениях, близких к критическому $P_{c2} \sim 22$ ГПа.

На рис. 6 показана динамика изменения сопротивления образца NH_4Br во времени после уменьшения давления от 27 до 22 ГПа. Видно, что установление сопротивления происходит с двумя различными временами. Первоначальный рост R происходит за 10-40 секунд, последующий рост сопротивления происходит за гораздо большее время (часы или даже дни).

При давлениях больше 27 ГПа релаксация проводимости NH_4Br происходит по экспоненциальному закону. При приближении к критическому давлению релаксация становится существенно неэкспоненциальной и немонотонной.

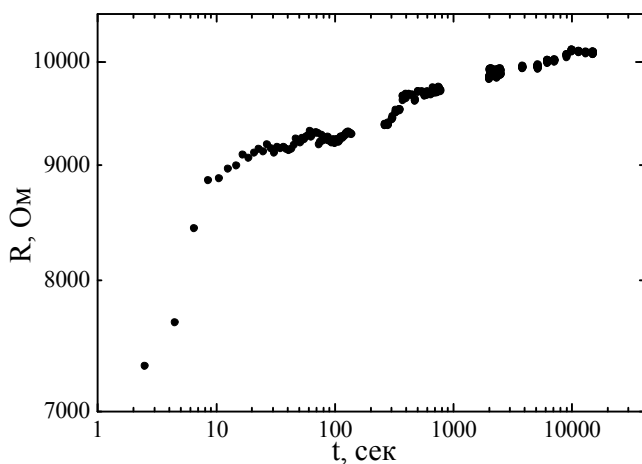


Рис. 6. Зависимость сопротивления бромида аммония от времени после уменьшения давления от 27 до 22 ГПа (в log-log координатах).

Переход образцов бромида аммония из высокоомного в проводящее состояние происходит

в диапазоне давлений 15-22 ГПа. При этих давлениях на температурных зависимостях сопротивления также наблюдаются аномалии, особенно заметные в области температур выше 340 K. Более сложная форма этих особенностей для NH_4Br по сравнению с NH_4F и NH_4Cl связана, по нашему мнению, с существенно большими временами релаксации.

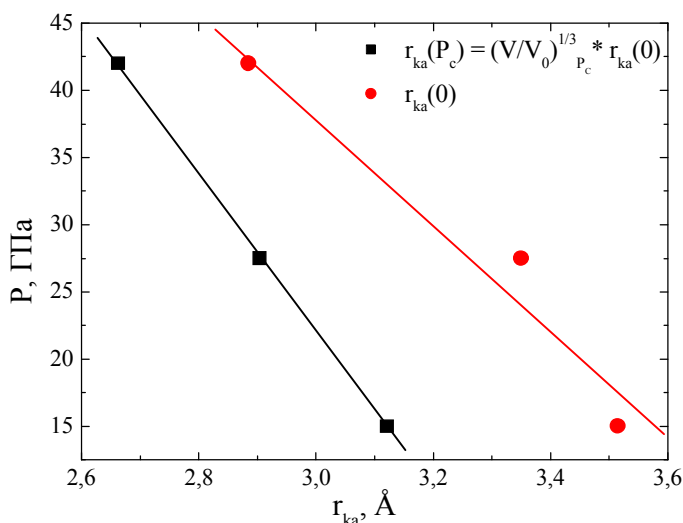


Рис. 7. Зависимость критического давления от расстояния катион-анион в деформированном (квадраты) образце и литературные данные при нормальном давлении.

Критические давления переходов в галогенидах аммония проанализированы с помощью

уравнений состояния (Шлоссера, Феранте и Виннета [7]; Берча [8]). Установлено, что величина критического давления P_{cl} обратно пропорциональна расстоянию анион-катион (рис. 7). Более того, оказалось, что при критических давлениях расстояние между галогеном и ионом аммония становится сравнимым с ионным радиусом галогена. Это позволяет предположить, что переход в проводящее состояние связан с обобществлением водородных связей аммония. Линейная зависимость критического давления от расстояния анион-катион в исследованных галогенидах аммония показывает, что в данных материалах, по-видимому, имеет место один и тот же тип структурных превращений.

В пятой главе "Электропроводность фуллерена C_{60} при высоких давлениях" приведены результаты исследования проводимости фуллерена C_{60} в процессе изменения давления и/или температуры на исходных образцах C_{60} , не подвергавшихся после синтеза никакой обработке сжатием и высокими температурами. Прослежено изменение проводимости C_{60} в процессе воздействия высоких давлений и температур. Выявленные особенности поведения проводимости сопоставлены с известными данными по фазовым превращениям фуллеренов. Определена зависимость сопротивления от времени после изменения давления в различных его интервалах. Данные для C_{60} сопоставлены с проводимостью графита, исследованной при тех же условиях.

В диапазоне давлений 15 - 50 ГПа на барической зависимости сопротивления C_{60} наблюдался гистерезис, величина которого зависела от количества циклов приложения и снятия давления. Последовательное уменьшение сопротивления фуллерена C_{60} от цикла к циклу обработки давлением указывает на то, что время установления R при изменении давления может быть очень большим. Оказалось, что зависимость сопротивления от времени $R(t)$ хорошо аппроксимируется экспонентой. Характерное время установления стационарной проводимости τ , определенное по экспоненциальной зависимости $R(t)$, составляет 140 минут и практически не зависит от давления.

Таким образом, обнаружен переход фуллерена из состояния с высоким сопротивлением (> 100 МОм) в проводящее состояние. Гистерезис, наблюдавшийся на барической зависимости сопротивления C_{60} , указывает на то, что это фазовый переход 1-го рода. Время установления стационарной проводимости в обеих фазах, «диэлектрической» и проводящей, достаточно велико ($\sim 2,5$ часа), и поэтому для стабилизации каждого состояния требуется длительная выдержка при данном давлении.

Дополнительная обработка температурой (до 450 K) приводила к значительному изменению сопротивления. При первом нагружении образца при давлениях ниже 40 ГПа (и 77 K) сопротивление образца было больше 10^8 Ом. При давлении 44 ГПа температурные зависимости имеют активационный характер, причем при $T \sim 250$ K наблюдается изменения наклона. При дальнейшем увеличении давления сопротивление образца резко уменьшалось на 2-3 порядка, достигая значений ~ 200 Ом. На зависимости $R(T)$ появлялись минимумы и при температурах выше 115-125 K (для разных давлений) сопротивление возрастало с температурой.

Рис. 8а иллюстрирует эволюцию минимума сопротивления при $T \sim 110$ K.

Отметим, что аналогичное значительное увеличение проводимости фуллерена наблюдалось в условиях ударно-волнового сжатия [10], а также авторами работы [11]. Дополнительная выдержка под давлением (около недели) приводила к резкому необратимому росту сопротивления. При этом температурная зависимость сопротивления C_{60} становилась активационной (по крайней мере, с двумя возможными значениями энергии активации) во всем исследованном интервале температур. Значение энергии активации меняются от 0,1 до 0,35 эВ и, в целом, согласуются с данными, известными из литературы [3,5]. На рис. 8б представлены температурные зависимости сопротивления фуллерена при увеличении давления. В интервале давлений 35-44 ГПа (42 ГПа для приведенной серии) в поведении энергии активации имеется существенная особенность. Это указывает на существование структурного фазового перехода при этих давлениях.

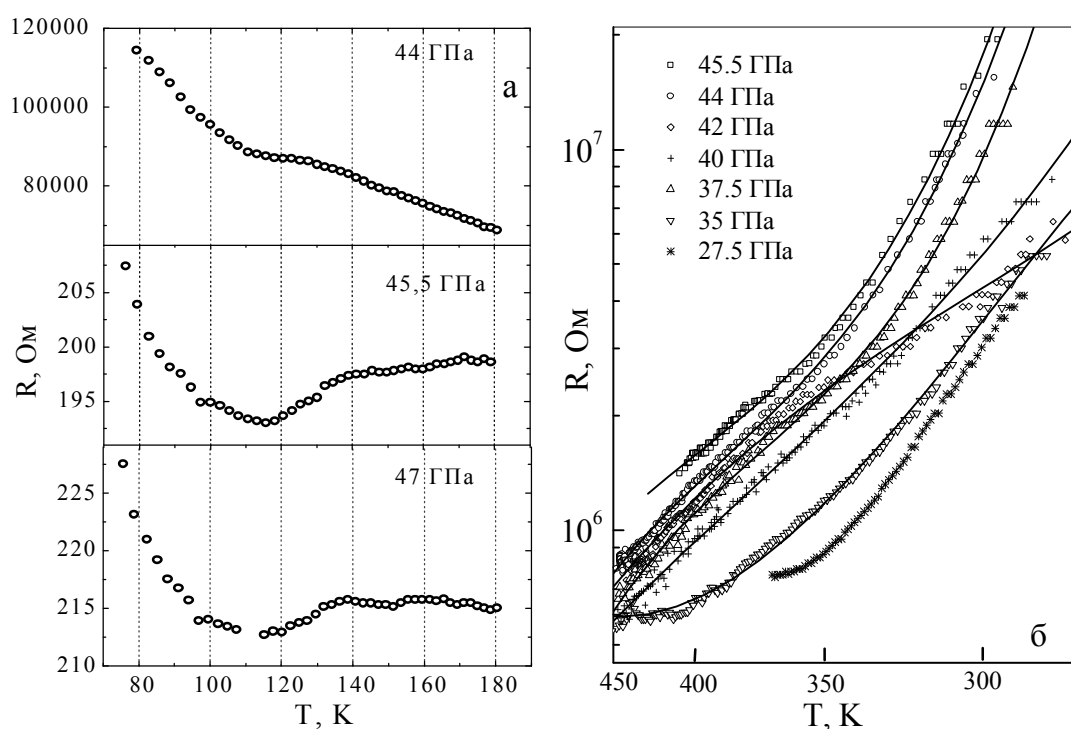


Рис. 8. Температурные зависимости сопротивления фуллерена при разных давлениях: а - при первом приложении давления, б - после стабилизации несколькими последовательными циклами приложения давления.

Таким образом, под действием больших давлений происходит последовательная трансформация фаз фуллерена C_{60} , которые характеризуются резко различным сопротивлением и его различной температурной зависимостью.

В обзоре [1] высказывалось утверждение, что при больших давлениях

шарообразные молекулы C_{60} должны разрушаться и фуллерен должен превращаться в графит. Для сопоставления поведения графита и фуллерена при высоких давлениях и, в частности, для проверки этого утверждения нами предпринято исследование графита при тех же давлениях, что и для фуллерена.

В отличие от фуллерена, у графита не наблюдается барического гистерезиса сопротивления, а величина сопротивления отличается на несколько порядков (для фуллерена мегаомы, для графита - порядка сотни Ом). Выдержка образца графита под давлением в течении полутора месяцев, а также обработка несколькими циклами приложения давления, не привели к заметному изменению барической зависимости сопротивления.

При первоначальном приложении давления, при давлениях до 20 ГПа на температурной зависимости сопротивления наблюдается минимум, который исчезает при повышении давления, т.е. наблюдается фазовый переход, который зафиксирован в ряде работ (см. например [12]). Дальнейшие вариации давления не вносят никакого изменения в характер температурных и барических зависимостей сопротивления графита. Зависимости монотонны, без каких-либо особенностей. Времена установления проводимости после смены давления меньше минуты. То есть в графите при давлениях выше 20 ГПа не наблюдается никаких переходов, которые сопровождалось бы значительным изменением характера проводимости, а наблюдаемое незначительное изменение величины сопротивления связано лишь со сжатием материала и, соответственно, с уменьшением ширины запрещенной зоны под действием давления.

Таким образом, графит демонстрирует электрические свойства, кардинально отличающиеся от характеристик фуллерена. Сопротивление этих материалов отличается на несколько порядков. Последовательность фаз с различным сопротивлением, характерные давления и времена релаксации также совершенно различны. Т.е. при давлениях в интервале 15-50 ГПа и температурах 80-450 К превращения фуллерена в графит не происходит.

Температурная зависимость сопротивления фуллерена (а возможно и графита) обусловлена, по-видимому, перколяционной природой проводимости образцов, прессованных из порошкообразного материала. Это подтверждается частотной зависимостью импеданса (рис.9). Действительная часть импеданса зависит от частоты f как $ReZ \propto f^{\nu}$, где $\nu \approx 1$, что характерно для случайно неоднородных сред [13].

Переход «диэлектрик-проводник» в фуллерене связан, по-видимому, со значительным изменением межмолекулярных расстояний в кристаллах

фуллерена под действием давления. Это обусловлено слабым (Ван-дер-Ваальсовым) характером межмолекулярных связей. Известно, что по этой причине ширина запрещенной зоны фуллерена под действием давления уменьшается от исходной величины 1.7-2,1 эВ [3,5] до значительно меньших значений [5, 10].

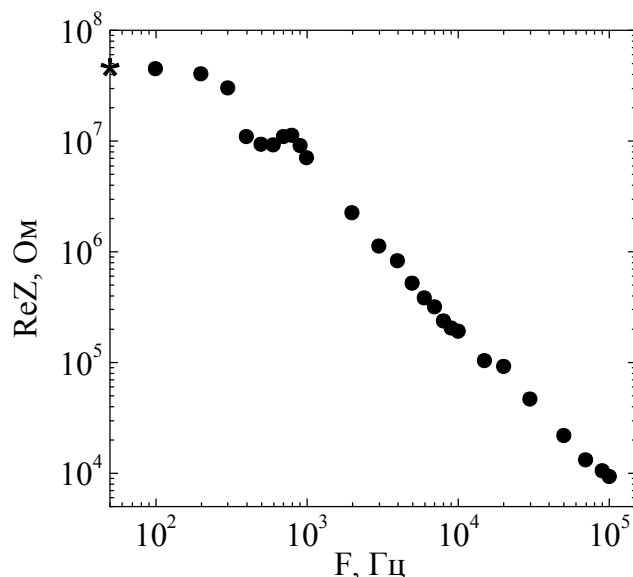


Рис. 9. Частотная зависимость реальной части сопротивления фуллерена при давлении 41 ГПа. Звездочка показывает сопротивление для постоянного тока.

В единственной известной нам работе, в которой исследовалась проводимость первоначально не обработанных образцов [11], установлено, что ширина запрещенной зоны уменьшается до 1.2 эВ при 10 ГПа. В этой же работе обнаружено сильное уменьшение сопротивления (на 4 порядка), которое связывается с сохранением *гцк*-структуры до давления порядка 20 ГПа. Разумеется, эти выводы могут относиться только к динамической трансформации фаз, т.к. при длительном воздействии давления происходит переход из *гцк*-фазы в *2D* и *3D*-полимеризованные фазы, а затем и в аморфную фазу, что в частности видно из приведенных выше данных. В частности, переход «полупроводник-металл», наблюдавшийся в нашем случае в диапазоне 110-250 K и $P > 44$ ГПа можно связать с преобразованием *гцк*-решетки фуллерита в одну из ромбоэдрических полимеризованных фаз [3]. Температурная зависимость сопротивления, аналогичная полученной нами, была опубликована в работе [14], что связывалось авторами именно с переходом от *гцк*-решетки к ромбоэдрической фазе. По видимому, данная область давлений (при достаточном времени их воздействия) соответствует началу образования проводящих полимеризованных фаз. В работе [15] при исследовании структуры первоначально необработанных образцов было показано, что при давлении порядка 31 ГПа C_{60} представляет собой смесь

нескольких ромбоэдрических (O , R) фаз. При дальнейшей выдержке при высоком давлении полимеризованные фазы разрушаются и переходят в аморфное состояние [3, 5, 16]. В этом состоянии проводимость C_{60} сильно уменьшается и имеет полупроводниковый характер. Это подтверждается и приведенными выше данными (рис. 8б).

Учитывая перколяционный характер проводимости образцов C_{60} , по-видимому, надо считать, что в этой «аморфной» фазе все еще имеются включения полимеризованных фаз. На распад этих полимеризованных включений указывают особенности сопротивления в области 35-47 ГПа и $T=325-345$ К. Этот диапазон значений давлений и температур соответствует области фазовой диаграммы работы [16], где обнаруживается переход от сильно искаженного 3D-полимера к аморфной фазе.

Таким образом, полученные данные о поведении сопротивления предварительно необработанных образцов C_{60} и сопоставление этих данных с известными структурными превращениями фуллерена позволяет предложить следующую схему фазовых превращений под действием высоких давлений и/или температур: молекулярный кристалл C_{60} (гцк-структура) \Rightarrow полимерные 2D и 3D проводящие фазы \Rightarrow смесь полимерных и аморфных фаз \Rightarrow аморфная фаза. Эти переходы происходят с большими временами релаксации. Возможно, что именно существование больших времен релаксации приводит к тому, что фазовый состав образцов фуллерена, полученных при предварительной обработке ВДВТ, оказывается различным в зависимости от последовательности этих воздействий при одинаковых конечных значениях P и T [15-19]. Не исключено, что при очень длительной выдержке конечное состояние фуллерена при данных конкретных условиях давления и температуры окажется все-таки одним и тем же.

Основные результаты и выводы

1. В галогенидах аммония и фуллерене, молекулярных кристаллах со слабыми межмолекулярными связями, обнаружены инициированные высокими давлениями фазовые переходы, проявляющиеся в резком изменении проводимости. Характеристики этих переходов типичны для фазовых переходов первого рода.

2. Обнаружено, что в галогенидах аммония NH_4X ($X=F, Cl, Br$) критические давления перехода из низкоомного в высокоомное состояние коррелируют с расстоянием анион-катион. Это показывает, что для всех этих материалов данный переход является переходом одного типа.

3. Впервые по зависимостям электропроводности от времени детально исследованы релаксационные процессы, протекающие при обработке давлением. Показано, что вблизи фазовых переходов времена релаксации резко возрастают, достигая десятков и сотен минут.

Обнаружено, что свойства, как фуллерена, так и галогенидов аммония, существенно зависят от времени обработки давлением и барической предыстории образца.

Определено время первоначальной обработки давлением, необходимое для стабилизации низкоомного состояния образцов NH_4X , различное для разных галогенидов аммония. Установлена корреляция времени обработки и величины критического давления с ионным радиусом галогенов F, Cl, Br.

4. Установлена последовательность фазовых превращений исходного фуллерена C_{60} в процессе обработки давлением и температурой. Эти фазы сильно отличаются как по величине сопротивления (от сотен Ом до сотен МОм), так и по его температурной зависимости. Предложена схема последовательности фазовых превращений фуллерена, учитывающая не только величины давлений и температур, но и фактор времени.

5. Показано, что при давлениях до 50 ГПа в исследованном интервале температур "графитизации" фуллерена не происходит.

Цитированная литература:

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структура углерода. Успехи физических наук том 165, № 9, 1995, стр. 977-1009.
2. Бражкин В.В., Ляпин А.Г. Превращение фуллерита C_{60} при высоких давлениях и температурах. Успехи физических наук, том 166, №8, 1996, стр. 893-897.
3. Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов. Обзор. Физика и техника полупроводников, 2001, том. 35, вып. 3, стр. 257-293.
4. Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A., Serebryanaya N.R., Popov M.Yu., Sundqvist B. High-pressure polymerized phases. Carbon, 1998, Vol. 36, pp. 319-343 (обзор).
5. Sundqvist B. Fullerenes under high pressures. Advances in Physics, 1999, Vol. 48, №1, pp. 1-134; Sundqvist B. Buckyballs under Pressure. Phys. Status Solidi B, 2001, Vol. 223, pp. 469- 477.
6. Парсонидж Н., Стейвли Л., Беспорядок в кристаллах, т.1, стр. 277, Мир 1982.
7. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. Москва: Диалог-МГУ, 2000, 292 стр.
8. Козленко Д.П. Исследование структуры и динамики галогенидов аммония при изменении давления и температуры Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Дубна, 2001, 18 стр.
9. Vereschagin L.F., Yakovlev E.N., Vinogradov B.V., Stepanov G.N., Bibaev K.Kh., Alaeva T.J., Sakun V.P. Megabar Pressure Between Anvils, High Temperatures, High Pressures, 1974, Vol. 6, pp. 99-505.
10. Осипьян Ю.А., Фортов В.Е., Каган К.Л., Кведер В.В., Кулаков В.И., Курьянчик А.Н., Николаев Р.К., Постнов В.И., Сидоров Н.С. Электропроводность кристаллов фуллерена C_{60} при динамическом сжатии до 200 кбар Письма в ЖЭТФ, 2002, т. 75, вып. 11-12, стр. 680-684.
11. Saito Y., Shinohara H., Kato M., Nagashima H., Ohkohchi M. and Ando Y. Electric conductivity and band gap of solid C_{60} under high pressure Chem.Phys. Lett., 1992, Vol. 189, Issue 3, pp. 236-240.
12. Schindler T.L., Vohra Y.K. A micro-Raman investigation of high-pressure quenched graphite J.Phys.: Condens. Matter, 1995, Vol. 7, L637-L642.
13. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. - М.: Мир, 1974, 472с.
14. Mondal P., Lunkenheimer P., Loidl A. Dielectric relaxation, ac and dc conductivities in the fullerenes C_{60} and C_{70} Z.Phys. B, 1996, Vol. 99, pp. 527-533.
15. Li Y., Rhee J.H., Singh D. and Sharma S.C. Raman spectroscopy and x-ray diffraction measurements on C_{60} compressed in a diamond anvil cell. Phys. Rev. B, 2003, Vol. 68, pp. 024103(10)

16. Серебряная Н.Р. Полимеризованные структуры сверхтвёрдых фаз C_{60} Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук, Москва, 2001, 46стр.
17. Talyzin A.V. and Dubrovinsky L.S. In situ Raman study of path-dependent C_{60} polymerization: Isothermal compression up to 32 GPa at 800 K. Phys. Rev. B, 2003, Vol. 68, pp. 233207-233210.
18. Meletov K.P., Assimopoulos S., Tsilika I., Kourouklis G.A., Arvanitidis J., Ves S., Sundqvist B., Wågberg T. High-pressure-induced metastable phase in tetragonal 2D polymeric C_{60} Chemical Physics Letters, 2001, Vol. 341, pp. 435-441: Meletov K.P., Arvanitidis J., Kourouklis G.A., Prassides K., Iwasa Y. Structural stability of the rhombohedral 2D polymeric phase of C_{60} studied by in-situ Raman scattering at pressures up to 30 GPa Chemical Physics Letters, 2002, Vol. 357, pp. 307–313.
19. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Попова С.В., Bayliss S.C., Варфоломеева Т.Д., Волошин Р.Н., Гаврилюк А.Г., Кондрин М.В., Мухамадьяров В.В., Троян И.А., Демишев С.В., Пронин А.А., Случанко Н.Е. Взаимосвязь структуры и свойств для новых метастабильных углеродных фаз, полученных при высоких давлениях из фуллерита C_{60} и карбина, Письма в ЖЭТФ, 2002, том 76, № 11, стр. 805-817.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

- 1А. Тихомирова Г.В., Бабушкин А.Н., Шаньгин С.В. Электрофизические свойства хлорида аммония при давлениях 20-50 GPa. ФТВД, 2000, т.10, №4.- с.35-37.
- 2А. Тихомирова Г.В., Бабушкин А.Н. Электрофизические свойства фуллерена C_{60} при давлениях 15-50 GPa. ФТВД, 2001, т.11, №1. - с.128-131.
- 3А. Тихомирова Г.В., Бабушкин А.Н. Влияние сверхвысоких давлений на электрофизические свойства бромид аммония. Физика экстремальных состояний вещества – 2002. (Сборник. Под ред. Фортова В.Е. и др.) Черноголовка: ИПХФ РАН, 2002, Стр. 17-18.
- 4А. Тихомирова Г.В., Бабушкин А.Н. Сравнительное исследование проводимости графита и фуллерена при высоких давлениях. ФТТ, 2002, том 44, выпуск 4, стр.618-620.
- 5А. Tikhomirova G.V., Babushkin A.N. Comparative Studies of Conductivity of Graphite and Fullerene at High Pressure. Defect and Diffusion Forum, 2002, Vols. 208-209, pp. 267-270.
- 6А. Tikhomirova G.V., Babushkin A.N. Conductivity of Ammonium Halides NH_4Cl and NH_4F at Pressures up to 50 GPa. Defect and Diffusion Forum, 2002, Vols. 208-209, pp. 271-274.
- 7А. Tikhomirova G.V., Babushkin A.N. Ammonium halides NH_4Cl , NH_4F , and NH_4Br under high pressure. Phys. stat. sol. (b) 2003, Vol. 235, No. 2, pp. 337–340.
- 8А. Tikhomirova G.V., Babushkin A.N. Conductivity of graphite and fullerene under

pressures up to 50 GPa. Phys. stat. sol. (b), 2003, Vol. 235, No. 2, 360–363.

9A. Tikhomirova G.V., Babushkin A.N. Transport phenomena in ammonium halides under high pressures. Material Science Poland, 2004, Vol. 22, No. 2, pp. 131-135.

10A. Тихомирова Г.В., Бабушкин А.Н. Динамика фазового перехода высокого давления в галогенидах аммония. Физика экстремальных состояний-2004, (Сборник. Под ред. Фортова В.Е. и др.) Черногловка: ИПХФ РАН, 2004, стр. 34-35.

11A. Тихомирова Г.В., Бабушкин А.Н. Динамика фазового перехода диэлектрик-проводник, инициированного высоким давлением в галогенидах аммония. ФНТ, 2004, том 30, № 11, стр.1219-1224.

12A. Тихомирова Г.В., Бабушкин А.Н. Влияние сверхвысоких давлений на формирование проводящих состояний галогенидов аммония. Сб. науч. трудов «Метастабильные состояния и фазовые переходы», вып. 7, Екатеринбург, УрО РАН, 2004, стр. 238-251.

13A. Тихомирова Г.В., Бабушкин А.Н. Релаксационные эффекты в окрестности индуцированных давлением фазовых переходов. Электропроводность галогенидов аммония. ФТВД, 2004, том 14, № 4, стр.52-55.

14A. Тихомирова Г.В., Бабушкин А.Н. Кинетика установления проводимости галогенидов аммония вблизи фазового перехода, индуцированного высоким давлением. Физика экстремальных состояний-2005, (Сборник. Под ред. Фортова В.Е. и др.) Черногловка, 2005, стр.144-146.

Подписано в печать _____ Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная. Усл. печ. л. _____ Заказ № _____ Тираж 100 экз.

Отпечатано в ИПЦ «Издательство УрГУ»

г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.